

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) 【公開番号】 特開平 10-204295

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-204295

(43) 【公開日】 平成 10 年 (1998) 8 月 4 日

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1998 (1998) August 4 day

(54) 【発明の名称】 熱伝導性シリコンゴム組成物

(54) [Title of Invention] THERMALLY CONDUCTIVE SILICONE RUBBER COMPOSITION

(51) 【国際特許分類第 6 版】

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

C08L 83/04

C08L 83/04

C08K 3/38

C08K 3/38

5/54

5/54

【FI】

[FI]

C08L 83/04

C08L 83/04

C08K 3/38

C08K 3/38

5/54

5/54

【審査請求】 未請求

[Request for Examination] Examination not requested

【請求項の数】 1

[Number of Claims] 1

【出願形態】 FD

[Form of Application] FD

【全頁数】 6

[Number of Pages in Document] 6

(21) 【出願番号】 特願平 9-20982

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 9-20982

(22) 【出願日】 平成 9 年 (1997) 1 月 20 日

(22) [Application Date] 1997 (1997) January 20 day

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】 000002060

[Applicant Code] 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

[Name] SHIN-ETSU CHEMICAL CO. LTD. (DB 69-057-0064)

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

[Address] Tokyo Chiyoda-ku Otemachi 2-6-1

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】 関矢 登喜男

[Name] Sekiya Tokio

【住所又は居所】群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内

[Address] Inside of Gumma Prefecture Usui-gun Matsuida-machi
Oaza Hitomi 1 10 Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (DB 69-057-
0064) Silicon Electronic Materials Research Laboratory

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】岡見 健英

[Name] Okami Tatehide

【住所又は居所】群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内

[Address] Inside of Gumma Prefecture Usui-gun Matsuida-machi
Oaza Hitomi 1 10 Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (DB 69-057-
0064) Silicon Electronic Materials Research Laboratory

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】島本 登

[Name] Shimamoto Noboru

【住所又は居所】群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内

[Address] Inside of Gumma Prefecture Usui-gun Matsuida-machi
Oaza Hitomi 1 10 Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (DB 69-057-
0064) Silicon Electronic Materials Research Laboratory

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】桜井 祐貴

[Name] Sakurai Yuki

【住所又は居所】群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内

[Address] Inside of Gumma Prefecture Usui-gun Matsuida-machi
Oaza Hitomi 1 10 Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (DB 69-057-
0064) Silicon Electronic Materials Research Laboratory

(74) 【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【弁理士】

[Patent Attorney]

(57) 【要約】

(57) [Abstract]

【課題】 窒化ホウ素粉末を多量に充填しても、成型時に良好な離型性を示すと共に、変色や難燃性の低下もない大型サイズの成形シートが得られる熱伝導性シリコンゴム組成物を提供する。

[Problem] Boron nitride powder being filled to large amount, as it shows good mold release property at time of molding, it offers thermally conductive silicone rubber composition where molded sheet of large type size which does not have either color change and decrease of flame resistance is acquired.

【解決手段】 (A) 平均単位式 $R_aSiO_{(4-a)/2}$ (但し、R は 1 価の炭化水素基、a は 1.85 ~ 2.10 の数である) を有するオルガノポリシロキサン 100 重量部、(B) 窒化ホウ素粉末 30 ~ 700 重量部、(C) フッ素変性シリコン界面活性剤 0.01 ~ 10 重量部、及び (D) 硬化剤を含む熱伝導性シリコンゴム組成物。

[Means of Solution] (A) Organopolysiloxane 100 parts by weight which possesses average unit formula $R_aSiO_{(4-a)/2}$ (However, as for R hydrocarbon group of monovalent, as for a it is quantity of 1.85 to 2.10.), (B) boron nitride powder 30 to 700 parts by weight, (C) fluorine-modified silicone surfactant 0.01 to 10 parts by weight, and (D) curing agent, thermally conductive silicone rubber composition which is included.

【特許請求の範囲】

[Claim(s)]

【請求項 1】 (A) 平均単位式 $R_aSiO_{(4-a)/2}$ (但し、R は 1 価の炭化水素基、a は 1.85 ~ 2.10 の数である) を有するオルガノポリシロキサン 100 重量部と、(B) 窒化ホウ素

[Claim 1] (A) Organopolysiloxane 100 parts by weight which possesses average unit formula $R_aSiO_{(4-a)/2}$ (However, as for R hydrocarbon group of monovalent, as for a it is quantity of 1.

粉末30〜700重量部と、(C) フッ素変性シリコン界面活性剤0.01〜10重量部と、(D) 硬化剤を含む熱伝導性シリコンゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は発熱性電子部品の放熱絶縁材として有用な熱伝導性シリコンゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 パワートランジスタ、パワーモジュール等の発熱性電子部品の放熱絶縁材として使用されている熱伝導性シリコンゴムシートは、一般にオルガノポリシロキサン；窒化ホウ素、酸化アルミニウム等の熱伝導性の高い無機質粉末；及び硬化剤を含む熱伝導性シリコンゴム組成物を有機溶剤に分散し、これをプラスチックフィルム又はガラスクロス上でシート状に成形した後、乾燥し、次いでプレス熱加硫を施して製造されている。

【0003】 しかし、従来の熱伝導性シリコンゴム組成物では、熱伝導性を高くするため、無機質粉末を多量に充填すると、ゴム強度が低下し、金型又はプラスチックフィルムからの剥離が難しくなるため、500×500mm程度の大きさの成形シートしか得られなかった。特に六方晶系の窒化ホウ素結晶粉末は、容易に鱗片状に剥離するという特性を有するため、層間剥離を起こし易く、大型サイズに成形した場合、金型やプラスチックフィルムからの剥離は極めて困難であった。

【0004】 そこで、シリコンゴム組成物の成形時の離型性を良くするために、ステアリン酸亜鉛等の内部添加用離型剤を組成物に添加することが行われている。しかし、従来の内部添加用離型剤では、得られる成形シートが変色したり、また難燃性が低下するという不具合が見られ、これらの不具合のない適切な内部添加用離型剤が望まれていた。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の目的は、窒化ホウ素粉末を多量に充填しても、成型時に良好な離型性を示し、しかも変色や難燃性の低下もない大型サイズの成形シートが得られる熱伝導性シリコンゴム組成物を提供することである。

85 to 2.10.), (B) boron nitride powder 30 to 700 parts by weight and (C) fluorine-modified silicone surfactant 0.01 to 10 parts by weight and (D) curing agent, thermally conductive silicone rubber composition which is included.

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention regards useful thermally conductive silicone rubber composition as one for heat release insulator of heat emission property electronic part.

[0002]

[Prior Art And Problems To Be Solved By The Invention] Thermally conductive silicone rubber sheet which is used as heat release insulator of power transistor and power module or other heat emission property electronic part generally organopolysiloxane; inorganic powder where boron nitride and aluminum oxide or other thermal conductivity are high; disperses thermally conductive silicone rubber composition which includes and curing agent to the organic solvent, this after on plastic film or glass cloth forming in sheet, dries, administers press thermal vulcanization next and is produced.

[0003] But, because with conventional thermally conductive silicone rubber composition, in order to make thermal conductivity high, the inorganic powder could be acquired when it is filled in large amount, rubber strength decreases, exfoliation from mold or plastic film becomes difficult, only molded sheet of size of 500 X 500 mm extent. Especially when as for boron nitride crystal powder of hexagonal system, in order to possess the characteristic that, peels off easily in flaky, delamination was easy to happen, in large type size formed, exfoliation from mold and plastic film quite was difficult.

[0004] Then, to improve in order, adding zinc stearate or other inside addition mold release to composition is done the mold release property when forming of silicone rubber composition. But, with conventional inside addition mold release, molded sheet which is acquired changes color, you could see disadvantage that, in addition flame resistance decreases, the appropriate inside addition mold release which does not have these disadvantage was desired.

[0005]

[Means to Solve the Problems] It is to offer thermally conductive silicone rubber composition where molded sheet of large type size where objective of this invention, boron nitride powder being filled in large amount, shows good mold release property at the time of molding, furthermore does not have either color

【0006】本発明者は、上記目的を達成するため、種々検討した結果、窒化ホウ素粉末を多量に充填した熱伝導性シリコンゴム組成物において、内部添加用離型剤としてフッ素変性シリコン界面活性剤を添加し、シート状に成形すると、成形シート表面にフッ素変性シリコン被膜が形成されて、プレス加熱時の離型性が非常に良好となり、従来の成形シートの大きさの限度である500×500mm程度から、面積比においてその約10倍以上の大きさまでのシートに成形でき、しかも変色等の外観変化や難燃性の低下もない成形シートが得られることを見出し、本発明に到達した。

【0007】即ち、本発明は、(A) 平均単位式 $R_aSiO_{(4-a)/2}$ (但し、Rは1価の炭化水素基、aは1.85~2.10の数である) を有するオルガノポリシロキサン100重量部と、(B) 窒化ホウ素粉末30~700重量部と、(C) フッ素変性シリコン界面活性剤0.01~10重量部と、(D) 硬化剤とを含む熱伝導性シリコンゴム組成物を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】

(A) 成分のオルガノポリシロキサン

(A) 成分のオルガノポリシロキサンは本発明組成物のベースポリマーとして使用され、平均単位式 $R_aSiO_{(4-a)/2}$ (但し、Rは1価の炭化水素基、aは1.85~2.10の数である) で表される。

【0009】前記平均単位式において、Rは1価の炭化水素基であり、その具体例としてはメチル基、エチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；及びこれらの基中の炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部をハロゲン原子、シアノ基等の置換基で置換した、クロロメチル基、フロロプロピル基又はシアノエチル基；から選択される、同種又は異種の非置換又は置換の、好ましくは炭素原子数1~12、特に1~10の1価炭化水素基が挙げられる。また、前記平均単位式において、aは1.85~2.10である。

change and decrease of flame resistance is acquired.

[0006] As for this inventor, Above-mentioned objective is achieved for sake of, various was examined as for result which, boron nitride powder in thermally conductive silicone rubber composition which is filled in large amount putting, fluorine-modified silicone surfactant is added as inside addition mold release, When it forms in sheet, fluorine-modified silicone coating being formed by molded sheet surface, thermold release property at time of press thermal vulcanization to become good very, be able to form in sheet to size of approximately 10 times or more from the 500 X 500 mm extent which is a limit of size of conventional molded sheet, in surface area ratio, furthermore you discovered fact that molded sheet which does not have either color change or other change in external appearance and decrease of flame resistance is acquired, arrived in this invention.

[0007] Namely, as for this invention, (A) organopolysiloxane 100 parts by weight which possesses average unit formula $R_aSiO_{(4-a)/2}$ (However, as for R hydrocarbon group of monovalent, as for a it is quantity of 1.85 to 2.10.), (B) boron nitride powder 30 to 700 parts by weight and (C) fluorine-modified silicone surfactant 0.01 to 10 parts by weight and (D) curing agent, thermally conductive silicone rubber composition which is included is offered.

[0008]

< Embodiment of Invention >

Organopolysiloxane of (A) component

Organopolysiloxane of (A) component is used is displayed with average unit formula $R_aSiO_{(4-a)/2}$ (However, as for R hydrocarbon group of monovalent, as for a it is quantity of 1.85 to 2.10.) as the base polymer of this invention composition.

[0009] In aforementioned average unit formula, R to be hydrocarbon group of monovalent, as concrete example methyl group and ethyl group or other alkyl group; vinyl group and allyl group or other alkenyl group; phenyl group and tolyl group or other aryl group; cyclohexyl group or other cyanoalkyl group; and one part or all of hydrogen atom which is connected to carbon atom in basis of these were substituted with halogen atom and cyano group or other substituent, chloromethyl group, the fluoro propyl group or cyanoethyl group; empty it is selected, preferably number of carbon atoms 1 to 12 of unsubstituted or substituted of same kind or different kind, you can list monovalent hydrocarbon group of especially 1 to 10. In addition, a is 1.85 to 2.10 in aforementioned average unit formula.

【0010】このオルガノポリシロキサン（Ａ）は直鎖状の分子構造を有することが好ましいが、分子中に一部、分枝鎖状構造を有して特に問題ない。オルガノポリシロキサン（Ａ）の分子鎖末端は、トリメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基、メチルフェニルビニルシリル基、メチルジフェニルシリル基等のトリオルガノシリル基又は水酸基で封鎖されていることが望ましい。このオルガノポリシロキサン（Ａ）の重合度は特に限定されないが、好ましくは25℃における粘度が25 cS以上、特に500 cS以上となるような重合度である。

【0011】（Ｂ）成分の窒化ホウ素（ＢＮ）粉末

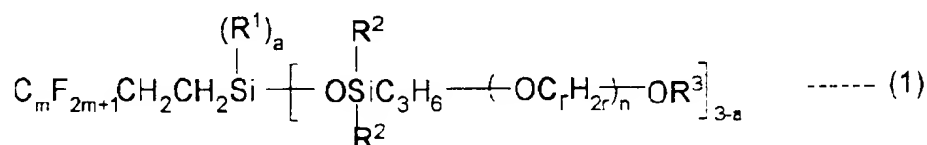
（Ｂ）成分のＢＮ粉末は本発明の組成物に熱伝導性を付与するための成分である。このＢＮ粉末の平均粒径は、1～100 μmであることが好ましい。1 μm未満では熱伝導経路上に粒界数が多くなり、熱伝導性が低下する可能性がある。100 μmを超える場合は、薄い熱伝導性シートの表面を平坦に仕上げるのが難しくなる可能性がある。ＢＮ粉末の添加量は、（Ａ）成分のオルガノポリシロキサン100重量部に対し、30～700重量部、好ましくは50～500重量部である。30重量部未満では十分な熱伝導性が得られず、また700重量部を超えると、加工性が悪くなり不都合が生じる。

【0012】（Ｃ）成分のフッ素変性シリコーン界面活性剤

（Ｃ）成分のフッ素変性シリコーン界面活性剤は、本発明の組成物から形成される熱伝導性シリコーンゴムシート表面に疎水性の表面被膜を形成し、これによりプレス熱加硫時の離型性を極めて良好に維持するための成分である。フッ素変性シリコーン界面活性剤（Ｃ）の種類は、特に限定されないが、下記一般式（１）で表される化合物が例示される。

【0013】

【化１】



（但し、 R^1 、 R^2 は同種又は異種のアルキル基（アルキル基

[0010] As for this organopolysiloxane (A) it is desirable to possess molecular structure of straight chain, but possessing part and branched chain structure in molecule, there is not especially problem. As for molecular chain end of organopolysiloxane (A), capped chain it is desirable with the trimethylsilyl group, dimethyl vinyl silyl group, methylphenyl vinyl silyl group, methyl diphenylsilyl group or other tri organo silyl group or hydroxy group to be done. degree of polymerization of this organopolysiloxane (A) especially is not limited, but, it is a kind of degree of polymerization where viscosity is preferably 25 °C is above 25 cs and above the especially 500 cs.

[0011] Boron nitride (BN) powder of (B) component

BN powder of (B) component is component in order to grant thermal conductivity to the composition of this invention. As for average particle diameter of this BN powder, it is desirable to be 1 to 100 μm. Under 1 μm quantity of grain boundary becomes many on heat conduction route, there is a possibility where thermal conductivity decreases. When it exceeds 100 μm, there is a possibility where those where the surface of thin thermal conductivity sheet is finished in flat become difficult. addition quantity of BN powder, is 30 to 700 parts by weight and preferably 50 to 500 parts by weight vis-a-vis organopolysiloxane 100 parts by weight of (A) component. Under 30 parts by weight sufficient thermal conductivity is not acquired, in addition when it exceeds the 700 parts by weight, fabricability becomes bad and undesirable occurs.

[0012] Fluorine-modified silicone surfactant of (C) component

It is a component in order, fluorine-modified silicone surfactant of (C) component forms hydrophobic surface coating in the thermally conductive silicone rubber sheet surface which is formed from composition of this invention, because of this to maintain mold release property at time of press thermal vulcanization in quite good. types of fluorine-modified silicone surfactant (C) is not limited especially, but compound which is displayed with below-mentioned General Formula (1) is illustrated.

[0013]

[Chemical Formula 1]

(However, R^1 , R^2 to display alkyl group (number of carbon at

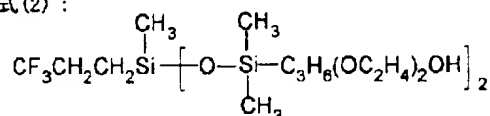
の炭素原子数は1～3が好ましい)を表し、R³は水素原子又はアルキル基(アルキル基の炭素原子数は1～5が好ましい)を表し、aは0～2の整数であり、rは2又は3であり、nは1～5の整数であり、またmは1～8の整数である。]

その有用な具体例としては、下記式(2)～(9)で表される化合物が挙げられる。

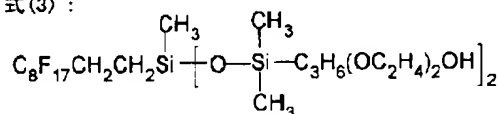
[0014]

[化2]

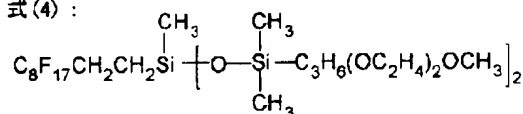
式(2):



式(3):



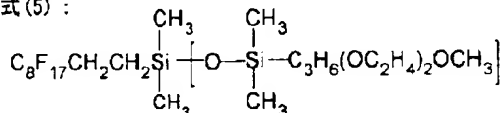
式(4):



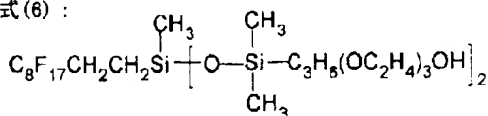
[0015]

[化3]

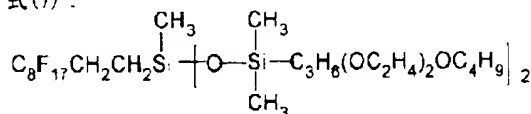
式(5):



式(6):



式(7):



[0016]

oms of alkyl group 1 to 3 is desirable.) of same kind or different kind, R³ displays hydrogen atom or alkyl group (number of carbon atoms of alkyl group 1 to 5 is desirable.), a is integer of 0 to 2, r is 2 or 3, n is integer of 1 to 5, in addition them is integer of 1 to 8.]

As useful concrete example, you can list compound which is displayed with the below-mentioned Formula (2) to (9).

[0014]

[Chemical Formula 2]

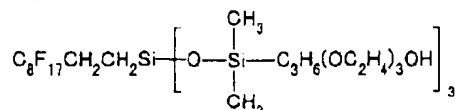
[0015]

[Chemical Formula 3]

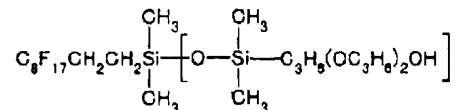
[0016]

【化4】

式(8) :



式(9) :



【0017】これらは単独で、又は2種以上の混合物として使用してもよいし、或いはそれらが縮合したオリゴマーとして使用してもよい。

【0018】(C)成分の添加量は、(A)成分のオルガノポリシロキサン100重量部に対し0.01~10重量部、好ましくは0.05~5重量部である。0.1重量部未満では、充分な離型効果が得られず、また10重量部を超えると、組成物の成型時に形成される疎水性表面被膜が厚くなり過ぎて熱伝導性が低下する。

【0019】(D)成分の硬化剤

(D)成分の硬化剤は、オルガノポリシロキサン(A)の種類及び架橋反応機構により適宜選択される。架橋反応がラジカル反応の場合は、有機過酸化物が使用される。

【0020】有機過酸化物としては公知のものが使用でき、例えばベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、4-クロロベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン等が挙げられる。これらは1種単独で、又は2種以上組み合わせ使用することができる。有機過酸化物は、(A)成分のオルガノポリシロキサン100重量部に対して、通常0.1~10重量部用いられる。

【0021】また架橋反応が付加反応〔脂肪族不飽和基を含むオルガノポリシロキサンの脂肪族不飽和基と、オルガノハイドロジェンポリシロキサン中のケイ素原子に結合した水素原子(SiH基)との間で生じるヒドロシリル化反応〕の場合は、オルガノハイドロジェンポリシロキサンと白金族金属又は白金族金属系化合物等の付加反応触媒とが組み合わせ使用され、更に(A)成分のオルガノポリシロキサンとして、ビニル基、アリル基等の脂肪族不飽和基(アルケニル基)を有するものが選択、使用される。

[Chemical Formula 4]

[0017] With alone, it is possible to use these or as blend of the 2 kinds or more it is possible to use and, or as oligomer which those condense.

[0018] Addition quantity of (C) component, is 0.01 to 10 parts by weight and preferably 0.05 to 5 parts by weight vis-a-vis the organopolysiloxane 100 parts by weight of (A) component. Under 0.1 parts by weight, satisfactory mold release effect is not acquired, in addition when it exceeds 10 parts by weight, hydrophobic surface coating which is formed at time of molding of composition becoming too thick, thermal conductivity decreases.

[0019] Curing agent of (D) component

Curing agent of (D) component is selected appropriately by types and the crosslinking reaction mechanism of organopolysiloxane (A). When crosslinking reaction is radical reaction, organic peroxide is used.

[0020] Be able to use those of public knowledge as organic peroxide, you can list the for example benzoyl peroxide, 2,4-dichloro benzoyl peroxide, 4-chloro benzoyl peroxide, dicumyl peroxide, t-butyl peroxide and 2,5-dimethyl-2,5-bis(t-butyl peroxy) hexane etc. With 1 kind alone, or 2 kinds or more combining, you can use these. organic peroxide 0.1 to 10 parts by weight is usually used vis-a-vis organopolysiloxane 100 parts by weight of the (A) component.

[0021] In addition when crosslinking reaction is addition reaction (hydrosilylation reaction which it occurs with aliphatic unsaturated group of organopolysiloxane which includes the aliphatic unsaturated group and hydrogen atom (SiH group) which is connected to silicon atom in organo hydrogen polysiloxane.), organo hydrogen polysiloxane and combines with platinum group metal or platinum group metal compound or other addition reaction catalyst and it is used, those which possess vinyl group and allyl group or other aliphatic unsaturated group (alkenyl group) furthermore as the organopolysiloxane of (A) component, are selected and are used.

【0022】この場合、オルガノハイドロジェンポリシロキサンも付加反応触媒も公知のものが使用できる。オルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、ケイ素原子に結合した水素原子を分子中に少なくとも2個有するものが使用される。付加反応触媒の具体例としては、塩化白金酸；アルコール変性塩化白金酸（米国特許第3220972号）；塩化白金酸とオレフィンとのコンプレックス（米国特許第3159601号、同第3159662号、同第3775452号）；白金黒、パラジウム等をアルミナ、シリカ、カーボン等の担体に担持させた触媒；ロジウムとオレフィンとのコンプレックス；ウィルキンソン触媒と呼ばれるクロロトリス（トリフェニルフォスフィン）ロジウム等が挙げられる。

【0023】オルガノハイドロジェンポリシロキサンは、（A）成分のオルガノポリシロキサンのアルケニル基に対して0.5～5モル%となる量添加することが好ましい。

【0024】付加反応触媒の量はいわゆる触媒量でよく、例えば白金族金属換算で組成物全体に対し、1～1000ppmである。なお、本発明の組成物には公知の難燃剤、着色剤等の添加剤を添加することができる。

【0025】熱伝導性シリコーンゴムシートの製造

本発明の組成物を用いて熱伝導性シリコーンゴムシートを製造するには、この組成物をそのままか、或いは組成物に有機溶剤を加えて希釈[予め、組成物を構成する（A）～（D）成分の少なくとも1種に有機溶剤を加えて希釈してもよい]、分散し、これをプラスチックフィルム又はガラスクロス上でシート状に成形した後、乾燥し、次いでプレス熱加硫を行えばよい。この場合、組成物を有機溶剤で希釈後、必要に応じてコーティング等により予備成形を行なってもよい。この場合、組成物の希釈の要否は、オルガノポリシロキサン（A）の粘度、その他の成分（B）～（D）の配合比等によって決定する。希釈用の有機溶剤の種類及びその添加量は特に限定されない。また、予備成形の成形方法についてもロール成形、プレス成形、コーティング成形等が適用され、特に限定されない。

【0026】

【実施例】以下に本発明を実施例及び比較例によって説明する。なお、下記例中、部は全て重量部である。

実施例 1

[0022] In this case, those of public knowledge can use organo hydrogen polysiloxane and addition reaction catalyst. As organo hydrogen polysiloxane, at least two those which it possesses are used hydrogen atom which is connected to silicon atom in molecule. As concrete example of addition reaction catalyst, chloroplatinic acid; alcohol-modified chloroplatinic acid (U. S. Patent No. 3220972 number); complex of the chloroplatinic acid and olefin (U. S. Patent No. 3159601 number, same No. 3159662 number and same No. 3775452 number); catalyst which is borne in alumina, the silica and carbon or other support; of rhodium and olefin complex; chloro tris (triphenyl phosphine) rhodium etc which is called Wilkinson catalyst can list platinum black and palladium etc.

[0023] It is desirable as for organo hydrogen polysiloxane, quantity which becomes 0.5 to 5 mole% vis-a-vis alkenyl group of organopolysiloxane of (A) component to add.

[0024] Quantity of addition reaction catalyst may be so-called catalyst amount, it is a 1 to 1000 ppm with for example platinum group metal conversion vis-a-vis composition entirety. Furthermore, flame retardant of public knowledge, colorant or other additive can be added in the composition of this invention.

[0025] Production of thermally conductive silicone rubber sheet

Thermally conductive silicone rubber sheet is produced making use of composition of this invention, this composition that way, or dilution [Beforehand, diluting in at least 1 kind of (A) to (D) component which forms the composition including organic solvent, good], it disperses in composition including the organic solvent, this after on plastic film or glass cloth forming in sheet, it dries press thermal vulcanization should have done next. In this case, composition after diluting, it is possible to do preparatory molding with organic solvent with according to need coating etc. In this case, it decides main point no of dilution of composition, with the viscosity of organopolysiloxane (A) and proportion etc of other component (B) to (D). types or its addition quantity of organic solvent for dilution especially are not limited. In addition, roll molding, compression molding and coating formation etc are applied concerning molding method of preparatory molding, especially are not limited.

[0026]

[Working Example(s)] This invention is explained below with Working Example and Comparative Example. Furthermore, in below-mentioned example, section is all parts by weight.

Working Example 1

ジメチルシロキサン単位99.85 モル%、メチルビニルシロキサン単位0.15モル%、平均重合度約8,000のオルガノポリシロキサン 100部；BN粉末（信越化学工業（株）製、商品名KBN-h-10）190 部、硬化剤として2,5-ジメチル-2,5-ビス（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン 3.0部及び希釈用トルエン 300部からなる溶液に前記式（6）で表されるフッ素変性シリコーン界面活性剤を0部、0.01部、0.05部、1部、3部、10部の各量添加、混合して6種類の溶液を調製し、各溶液を210mm×260mm×0.05mm（厚さ）のガラスクロス（両面にバーコーターで厚さ0.3mm にコーティングし、80℃で25分間乾燥後、その上に厚さ100μmのポリエチレンシレフタレートフィルム（PET）を被覆してサンドイッチ状とし、これを圧力80kg/cm²、温度170℃及び時間10分の成形条件でプレス熱加硫を行って、210mm×260mm×0.2mmの熱伝導性シリコーンゴムシート（フッ素変性シリコーン界面活性剤の添加量が0部のは比較例、その他の添加量のは実施例）を製造した。

【0027】また、ガラスクロスとして900mm×600mm×0.05mm（厚さ）のものをを用いた他は、実施例1と同じ方法で900mm×600mm×0.2mmの熱伝導性シリコーンゴムシート（フッ素変性シリコーン界面活性剤の添加量が0部のは比較例、その他の添加量のは実施例）を製造した。

【0028】以上のようにして得られたゴムシートのPETからの離型性を評価した。その結果を表1に示す。なお、表中、○は離型性良好、△は離型できるが一部離型し難い部分がある、×は離型できない、を表す。

【0029】

【表1】

フッ素変性シリコーン 界面活性剤の添加量 (部)	0	0.01	0.05	1	3	10	成形シートの 寸法 (mm)
PET からの離型性	×	○	○	○	○	○	210×260×0.2
PET からの離型性	×	△	○	○	○	○	900×600×0.2

【0030】実施例2

フッ素変性シリコーン界面活性剤として前記式（8）で表されるものを 3.0部使用し、ガラスクロス（寸法を1000mm×2

Organopolysiloxane 100 parts of dimethylsiloxane unit 99.85 mole% , methyl vinyl siloxane unit 0.15 mole% and average degree of polymerization approximately 8,000; BN powder (Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (DB 69-057-0064) make and tradename KBN-h-10) 190 part , fluorine-modified silicone surfactant which in solution which consists of 2,5-di methyl-2,5-bis (t-butyl peroxy) hexane 3.0 part and toluene 300 part for dilution as curing agent is displayed with aforementioned Formula (6) the 0 part , 0.01 part , 0.05 part , 1 part , Kakuryou adding and mixing, of 3 part and 10 part it manufactured the solution of 6 kinds, in both surfaces of glass cloth of 210 mm X 260 mm X 0.05 mm (thickness) with the bar coater coating did each solution in thickness 0.3 mm , with 80 °C covered polyethylene terephthalate film (PET) of thickness 100 m after 25 min drying and on that made the sandwich, this did press thermal vulcanization with molding condition of pressure 80 kg/cm² , temperature 170 °C and time 10 min, produced thermally conductive silicone rubber sheet (addition quantity of fluorine-modified silicone surfactant as for those of 0 part as for things such as Comparative Example and other addition quantity Working Example .) of 210 mm X 260 mm X 0.2 mm.

[0027] In addition, besides those of 900 mm X 600 mm X 0.05 mm (thickness) are used as glass cloth, the thermally conductive silicone rubber sheet (addition quantity of fluorine-modified silicone surfactant as for those of 0 part as for things such as Comparative Example and other addition quantity Working Example) of 900 mm X 600 mm X 0.2 mm was produced with same method as Working Example 1.

[0028] Mold release property from PET of rubber sheet which it acquires like above was appraised. Result is shown in Table 1. Furthermore, as for in the table and .circ. mold release property good . mold release is possible, but there is a portion which part mold release it is difficult to do. X mold release is not possible, you display.

[0029]

[Table 1]

[0030] Working Example 2

Those which are displayed with aforementioned Formula (8) as fluorine-modified silicone surfactant the 3.0 part were used,

400mm×0.05mmとし、またPETの厚さを125 μ m及び25 μ mの2種類とした他は実施例1と同じ方法で1000mm×2400mm×0.2mmの熱伝導性シリコンゴムシートを製造した。この時、得られたゴムシートのPETからの離型性の評価結果を表2に示す。

[0031]

【表2】

フッ素変性シリコン界面活性剤の添加量	3部
PETからの離型性(PET厚さ125 μ m)	○
PETからの離型性(PET厚さ25 μ m)	○

[0032] 実施例3

BN粉末増量系でのゴムシートの離型性を調べるため、BN粉末を250部とした他は実施例2と同じ方法で1000mm×2400mm×0.2mmの熱伝導性シリコンゴムシートを製造した。この時、得られたゴムシートのPETからの離型性の評価結果を表3に示す。

[0033]

【表3】

フッ素変性シリコン界面活性剤の添加量	3部
PETからの離型性(PET厚さ125 μ m)	○
PETからの離型性(PET厚さ25 μ m)	○

表1～3の結果から、本発明の組成物はBN粉末の添加量に関係なく、成型時の離型性に優れているため、大型サイズの熱伝導性シリコンゴムシートの成形が可能であることが確認できた。

[0034] 実施例4及び比較例1

他の内部添加用離型剤としてステアリン酸亜鉛との比較を行った。まず、実施例として、前記式(6)で表されるフッ素変性シリコン界面活性剤0を3.0部用い、難燃剤として塩化白金酸0.01部を添加し、またPETの厚さを125 μ m及び25 μ mの2種類とした他は実施例1と同じ方法で210mm×260mm×0.2mmの熱伝導性シリコンゴムシートを製造した。また比較例として、前記フッ素変性シリコン界面活性剤3.0部の代わりに、ステアリン酸亜鉛を1.0部及び3.0部の各量で使用し

dimension of glass cloth was designated as the 1000 mm X 2400 mm X 0.05 mm, in addition thickness of PET besides it makes 2 kinds of 125 mm and 25 mm thermally conductive silicone rubber sheet of 1000 mm X 2400 mm X 0.2 mm was produced with the same method as Working Example 1. This time, evaluation result of mold release property from PET of the rubber sheet which is acquired is shown in Table 2.

[0031]

[Table 2]

[0032] Working Example 3

In order to inspect mold release property of rubber sheet with BN powder increased weight type, besides the BN powder is designated as 250 part thermally conductive silicone rubber sheet of 1000 mm X 2400 mm X 0.2 mm was produced with same method as Working Example 2. This time, evaluation result of mold release property from PET of the rubber sheet which is acquired is shown in Table 3.

[0033]

[Table 3]

From result of Table 1 to 3, because it is superior in mold release property at the time of molding regardless of addition quantity of BN powder, it could verify composition of this invention that formation of thermally conductive silicone rubber sheet of large type size is possible.

[0034] Working Example 4 and Comparative Example 1

It compared with zinc stearate as other inside addition mold release. First, fluorine-modified silicone surfactant 0 which is displayed with aforementioned Formula (6) as the Working Example, 3.0 part was used, chloroplatinic acid 0.01 part was added as flame retardant, in addition thickness of PET besides it makes 2 kinds of the 125 mm and 25 mm thermally conductive silicone rubber sheet of 210 mm X 260 mm X 0.2 mm was produced with same method as Working Example 1. In

、難燃剤として塩化白金酸0.01部を添加し、またPETの厚さを125 μ m及び25 μ mの2種類とした他は実施例1と同じ方法で210mm \times 260mm \times 0.2mmの熱伝導性シリコンゴムシートを製造した。

【0035】この時、得られたゴムシートのPETからの離型性の評価結果を表4に示し、また同ゴムシートの外観を表5に示す。

【0036】

【表4】

剥離剤 添加量	PETからの剥離性			
	ステアリン酸亜鉛		フッ素変性シリコン界面活性剤	
	125 μ m厚のPET	25 μ m厚のPET	125 μ m厚のPET	25 μ m厚のPET
3部	○	○	○	○
1部	○	○	—	—

【0037】

【表5】

剥離剤 添加量	成形シートの外観	
	ステアリン酸亜鉛	フッ素変性シリコン界面活性剤
3部	変色あり	変色なし
1部	変色あり	—

表4～5の結果から明らかなように、内部添加用離型剤としてステアリン酸亜鉛を用いても、成型時の離型性は向上するが、成形シートの色調が変化するため、好ましくない。

【0038】更に、これらの成形シートについてUL規格のUL-94に規定される難燃性のテストを行ったところ、下記表6に示されるように、ステアリン酸亜鉛を使用したものはV-0のテストに不合格であった。

【0039】

【表6】

離型剤 添加量	ステアリン酸亜鉛使用成形シート (厚さ0.2mm)	フッ素変性シリコン界面活性剤 使用成形シート(厚さ0.2mm)
3部	V-0 不合格	V-0 合格
1部	V-0 不合格	V-0 合格

addition zinc stearate was used in place of aforementioned fluorine-modified silicone surfactant 3.0 part, with Kakuryou of 1.0 part and 3.0 part as Comparative Example, chloroplatinic acid 0.01 part was added as flame retardant, in addition thickness of PET besides it makes 2 kinds of 125 μ m and 25 μ m thermally conductive silicone rubber sheet of 210 mm X 260 mm X 0.2 mm was produced with same method as Working Example 1.

[0035] This time, evaluation result of mold release property from PET of the rubber sheet which is acquired is shown in Table 4, in addition external appearance of same rubber sheet is shown in Table 5.

[0036]

[Table 4]

[0037]

[Table 5]

As been clear from result of Table 4 to 5, making use of zinc stearate as the inside addition mold release, mold release property at time of molding improves, but because the color of molded sheet changes, it is not desirable.

[0038] Furthermore, when test of flame resistance which is stipulated in the UL-94 of UL standard concerning these molded sheet was done, as shown in the below-mentioned Table 6, those which use zinc stearate were fail in the test of V-0.

[0039]

[Table 6]

【0040】

【発明の効果】本発明の熱伝導性シリコンゴム組成物は、内部添加用離型剤としてフッ素変性シリコン界面活性剤を用いたので、成型時に成形シート表面にフッ素変性シリコン界面活性剤の被膜が形成され、金型やプラスチックフィルムからの離型性が大幅に向上する。このため窒化ホウ素粉末を多量に充填しても、大型サイズのシートに成形できる。しかも、得られる成形シートは変色等の外観変化や難燃性の低下もないという特長を有する。

[0040]

[Effects of the Invention] Because thermally conductive silicone rubber composition of this invention used fluorine-modified silicone surfactant as inside addition mold release, coating of fluorine-modified silicone surfactant is formed by molded sheet surface at time of molding, the mold release property from mold and plastic film improves greatly. Because of this boron nitride powder being filled to large amount, it can form in the sheet of large type size. Furthermore, as for molded sheet which is acquired it possesses the feature that is not either color change or other change in external appearance and decrease of the flame resistance.